Über die Oxydation aus Paraffin hergestellter Olefine zu Fettsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

HENNING SCHELLER

aus Güterglück.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 11. 37

Tag der Promotion: 31. 5. 38

1 9 NOLTE 3 8

DISSERTATIONS-VERLAG G. H. NOLTE DÜSSELDORF

N 26

Referenten: Professor Dr. R. Mentzel.

Professor Dr. P. A. Thiessen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INHALTS-VERZEICHNIS.

A. Einleitung.

B. Theoretischer Teil.

C. Experimenteller Teil.

I. Versuche mit gereinigtem Hartparaffin.
a) Chlorierung.
b) Salzsäureabspaltung und Darstellung der Olefine.

II. Versuche mit Triakontan.
a) Darstellung des Triakontans.
b) Chlorierung.
c) Salzsäureabspaltung und Darstellung der Olefine.

III. Oxydation der unter II c dargestellten Olefine.
a) mit Ozon.
Untersuchung der erhaltenen Fettsäuren.
b) mit Luft bzw. Sauerstoff.
Untersuchung der erhaltenen Fettsäuren.

IV. Oxydation der unter I b dargestellten Olefine.
a) mit Luft mit und ohne Anwendung von Katalysatoren.
Untersuchung der erhaltenen Fettsäuren.
b) Zeitlicher Verlauf der Oxydation mit und ohne Katalysator.
c) Oxydation mit größerer Luftmenge.
d) Oxydation mit Sauerstoff.

V. Versuch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen durch Bromierung der erhaltenen Olefine und nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff.

VI. Oxydationsversuche des unter I a dargestellten Chlorparaffins bei gleichzeitiger Chlorwasserstoffabspaltung.

VII. Oxydationsversuch mit Hartparaffin.

D. Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0163

EINLEITUNG.

Der Gedanke der Herstellung künstlicher Fettsäuren aus Mineralölen, Paraffin und wachsartigen Produkten stammt nicht aus jüngster Zeit; die ersten Versuche gehen bis in die 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück[1]). In dem folgenden Zeitabschnitt bis zum Jahre 1914 wurden jedoch auf diesem Gebiet keine größeren Fortschritte erzielt. Erst infolge des eintretenden Fettmangels während des Krieges wurden die wissenschaftlichen Arbeiten hierüber in erhöhtem Umfang wieder aufgenommen; allerdings ohne rechten Erfolg. Auch nach dem Weltkriege waren viele Länder durch die eigene Rohstoffknappheit gezwungen, mit im Inland vorhandenen Rohprodukten ihren Fettbedarf zu decken und sich daher besonders eingehend mit der Frage der Fettsäuregewinnung aus vorhandenen, nicht ohne weiteres benutzbaren, Stoffen zu beschäftigen. Als Ausgangsmaterial dienten je nach der Art der Bodenschätze der einzelnen Staaten die Mineralöle oder das bei der Braunkohlenschwelerei anfallende Paraffin. Wegen der überragenden Rolle, die bei uns in Deutschland der Braunkohlenschwelerei gegenüber der geringen Erdölförderung zukommt, sind wir besonders darauf angewiesen, uns mit der Oxydation der Paraffine zu Fettsäuren zu beschäftigen. Dieses Problem ist in den letzten Jahren in erhöhtem Maße in den Vordergrund getreten in dem Bestreben Deutschlands, sich mehr als je zuvor von der Einfuhr fremdländischer Rohstoffe unabhängig zu machen.

Von den vielen bisher beschrittenen Wegen, vom Paraffin zu Fettsäuren zu gelangen[2]), ist derjenige der Oxydation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (vor allem Luft) Gegenstand äußerst vielseitiger Bearbeitung geworden. Dieser Weg hat sich bisher als der erfolgreichste erwiesen und hat bei weitem die besten Ausbeuten ergeben. Allerdings hat die Luftoxydation den Nachteil, daß sie in allen Anwendungsbereichen, sei es mit oder ohne Katalysator, mit oder ohne Druck, bei höherer oder niederer Temperatur, kein einheitliches Produkt ergibt. Es entsteht immer ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuren, neben Oxysäuren, Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, Anhydriden, Laktonen, Estern usw., die je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen anfallen.

---

1) Berl. Ber. Bd. 12 S. 2186 (1879).

2) Zusammenfassende Übersicht von R. Strauss in: Fettchem. Umschau 41 S. 45 (1934), Fette und Seifen 1936 Heft 10 S. 200.

THEORETISCHER TEIL.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, nach einem Weg zu suchen, der die Oxydation von Paraffinen in einheitlicherer und übersehbarer Richtung führen sollte. Zur Erzielung einer solchen Oxydation sollte in der Kohlenstoffkette des Paraffins eine Stelle geschaffen werden, die sich in ihren Eigenschaften von denen der normalen Kette wesentlich unterschied und infolgedessen der Oxydation einen bevorzugten Angriffspunkt bieten würde.

Dieses Ziel suchte ich auf folgendem Weg zu erreichen: Das Paraffin (I) sollte chloriert und durch Abspaltung von Chlorwasser-

I. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—CH_2—CH_2—CH_2— \ldots .$

II. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2— \ldots .$

III. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—CH=CH—CH_2— \ldots .$

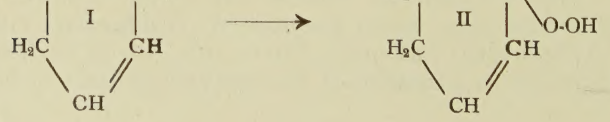
stoff aus dem Chlorierungsprodukt (II) in ein Äthylenderivat (III) übergeführt werden. Die auf diesem Wege in die Kette eingeführte Doppelbindung sollte dann den oxydativen Angriff erleichtern, bzw. leiten. Dabei sind grundsätzlich zwei Wege denkbar.

1. Der Angriff der Oxydation bzw. die oxydative Spaltung zur Carbonsäure an der Doppelbindung selbst, wie sie in bekannter Weise mit Ozon, Kaliumpermanganat, unterchloriger Säure u. ä. vor sich geht.

2. Der Angriff der Oxydation an den zur Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatomen unter Erhaltung der Doppelbindung, wie er mit Sauerstoff, Selendioxyd[3]) und auch manchmal mit Chromsäure[4]) vor sich gehen kann.

Nach den Erfahrungen der organischen Chemie ist die an eine Doppelbindung anschließende einfache Bindung besonders fest, die nächste einfache Bindung besonders gelockert. Bei folgenden Bindungsstellen tritt die gleiche Wechselwirkung ein, jedoch nimmt die Empfindlichkeit mit dem Wachsen des Abstandes von der Doppelbindung stark ab. Diese Erscheinungen wurden kürzlich von Otto Schmidt[5]) unter dem Namen „Doppelbindungsregel" zusammengefaßt.

So bildet sich z. B. aus Cyclohexen (I)[6]) durch Sauerstoffoxyda-



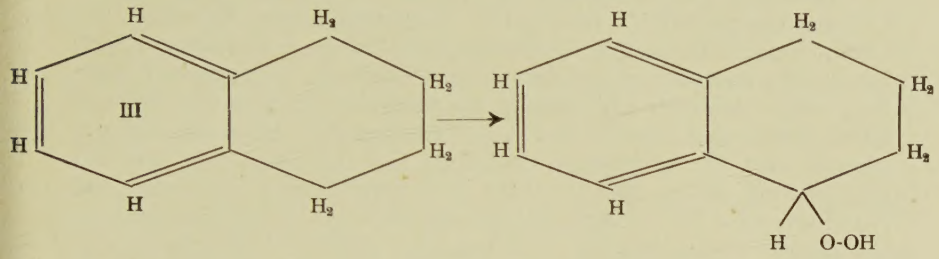
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 65 S. 1601 (1932).

4) z. B. wird in Cholesterinacetat durch Chromsäure neben der Doppelbindung eine Ketogruppe eingeführt.

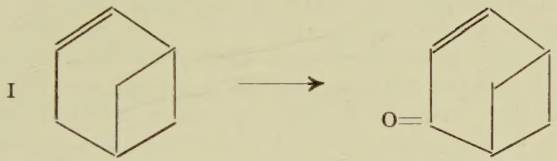
5) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 69 S. 1855 (1936).

6) Ann. 522 S. 84 (1936).

tion in der α-Stellung zur Doppelbindung ein Peroxyd (II); in ähnlicher Weise reagiert das Tetralin (III)[7]), bei dem die Bindungen

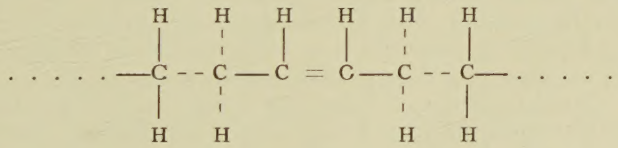


des Benzolkerns die Rolle der Äthylenbindung übernehmen. Ebenso werden Verbindungen mit der Atomgruppierung -CH = CH - CH_2- durch Selendioxyd oder seleniger Säure zu α, β ungesättigten Ketonen oxydiert, wie es am Beispiel des α-Pinens (I) zu Verbenon (II)



bekannt ist[8]).

Haben wir, wie in unserem Falle, ein Äthylenderivat vor uns, so sind die in dem folgenden Formelbild gestrichelt angedeuteten Bin-



dungen besonders locker, also dem oxydativen Angriff mit Luftsauerstoff besonders zugänglich. In diesem Falle wären bei der Weiteroxydation bis zu den Carbonsäuren neben gesättigten auch ungesättigte Säuren zu erwarten.

An einem △-7-Hexadecen z. B. könnten bei Spaltung an der Stelle a — vorausgesetzt, daß nur Carbonsäuren entstehen und diese

$$CH_3-(CH_2)_4-\underset{a}{-}CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{b}{-}(CH_2)_6-CH_3$$

keine sekundären Veränderungen erleiden — Valeriansäure und △-2-Decencarbonsäure-(1); bei Spaltung an der Stelle b Önanthsäure und △-2-Octencarbonsäure-(1) entstehen. Ein einheitliches Olefin

7) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 66 S. 61 (1933).
8) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 65 S. 1601 (1932).

würde danach — ausgenommen bei end- und genau mittelständigem Sitz der Doppelbindung — zu vier verschiedenen Säuren führen.

Technisches Hartparaffin wurde nun chloriert und aus dem Chlorierungsprodukt sollte durch Abspaltung von Salzsäure ein Olefin hergestellt werden. Ähnliche Versuche an technischem Paraffin sind bereits von Schaarschmidt und Thiele[9]) vorgenommen worden, wobei sie durch Chlorierung ein Produkt erhielten, aus dem sie durch Erhitzen auf 300°C die Salzsäure abspalten konnten. Schaarschmidt und Thiele verwandten jedoch für ihre weiteren Arbeiten Olefine, bei denen die Salzsäure mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven bei 25—35 Atm. Druck und 185—215°C abgespalten war. Da dieses Verfahren die mengenmäßig größere Herstellung von Olefinen komplizierter gestaltet, versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen.

Ich verwendete dazu gereinigtes Hartparaffin vom Schmp. 68—70°C, dessen mittleres Molekulargewicht zu M = 420 gefunden wurde. In das geschmolzene Paraffin wurde bei einer wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zunächst Chlor durch eine Glasfritte eingeleitet und der austretende Chlorstrom im Paraffin durch einen über der Fritte laufenden Rührer zerteilt. Die Chlorierung wurde so lange fortgesetzt, bis auf ein Mol Paraffin ein Mol Chlor, das durch die Gewichtszunahme bestimmt wurde, aufgenommen war. Das entstandene Chlorierungsprodukt war weiß und von salbenartiger Beschaffenheit. Der Schmelzpunkt betrug 58—62°C.

Wird das Chlorparaffin langsam auf 300°C erhitzt, so spaltet es bei dieser Temperatur in kurzer Zeit das Chlor als Chlorwasserstoff quantitativ ab, wobei sich das Produkt braunschwarz färbt. Nach Abspaltung der Salzsäure läßt sich zur Reinigung des erhaltenen dunklen Olefingemisches eine Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht durchführen, da hierbei eine weitgehende Crackung einsetzt. Die Destillate sind z. T. flüssig und riechen stechend.

Zur Vermeidung dieser Crackung wurde nach Abspaltung der Salzsäure bei gewöhnlichem Druck das Olefingemisch im Vakuum bei 3 mm destilliert. Das gewonnene Olefin ist im erkalteten Zustand weiß mit einem schwach gelblichen Schimmer und kristallin. Schmp. 47—50°C. Crackungspunkte sind dabei nicht entstanden. — Das Molekulargewicht des Gesamtdestillates wurde zu M = 410 gefunden. Die Jodzahl betrug 58; diese Zahl entspricht ungefähr der Gewichtszunahme an Chlor. Eine weitere Fraktionierung des Olefins zeigte, daß sich die Destillate in ihren physikalischen Konstanten (Jodzahl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt) nicht sehr wesentlich voneinander unterscheiden.

Bei der Herstellung des Olefins wurde auch versucht, die Salzsäureabspaltung unter gleichzeitiger Destillation der entstehenden Olefine im Vakuum vorzunehmen. Eine HCl-Abspaltung war auch nach längerem Sieden des Produktes kaum wahrzunehmen, ebenso

9) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 53 S. 2128 (1920).

konnte ein Destillat nicht erhalten werden. Eine Temperatur von ungefähr 300°C scheint also aus den Versuchen zur einigermaßen schnellen Salzsäureabspaltung erforderlich zu sein.

Die so am technischen Paraffin gewonnenen Erfahrungen wurden nun auf einheitliches Triakontan ($C_{30}H_{62}$) übertragen, da bei der Verwendung von technischem Paraffin als Untersuchungsmaterial Schwierigkeiten auftreten, die zu einer großen Anzahl von Reaktionsprodukten führen. Die Schwierigkeiten sind dadurch bedingt, daß

1. das Paraffin selbst schon uneinheitlich ist,
2. verschiedene Chlorierungsprodukte je nach der Anlagerung des Chlors an die Kette entstehen,
3. ein Teil des Paraffins mehrfach chloriert, ein anderer Teil unverändert bleibt,
4. ein einziges Chlorierungsprodukt bei der Salzsäureabspaltung zwei isomere Olefine geben kann — ausgenommen bei end- und mittelständiger Chlorierung.

Für eine einigermaßen klare Übersicht über den Verlauf der Chlorierung und den übrigen sehr komplizierten Reaktionsmechanismus ist daher die einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials Mindestbedingung, wobei aber die unter 2—4 angeführten Schwierigkeiten zunächst bestehen bleiben.

Zur Herstellung des Trikontans wurde von gereinigter Palmitinsäure (Kahlbaumpräparat) ausgegangen. Die Säure wurde fraktioniert destilliert und die mittlere Fraktion durch Umkristallisation aus Methylalkohol nochmals gereinigt. Die so gewonnene reine Palmitinsäure hatte den Schmelzpunkt 62°C; durch Elektrolyse ihres Natriumsalzes

$$\begin{matrix} CH_3{-}(CH_2)_{13}{-}CH_2{-}COO' \\ CH_3{-}(CH_2)_{13}{-}CH_2{-}COO' \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3{-}(CH_2)_{13}{-}CH_2 \\ | \\ CH_3{-}(CH_2)_{13}{-}CH_2 \end{matrix} + 2\ CO_2$$

wurde das Triakontan hergestellt. Es hatte den Schmelzpunkt 66,8°C.

Die Chlorierung des Triakontans fand nun unter denselben Bedingungen wie die Chlorierung des Hartparaffins statt. Nach Aufnahme von einem Mol Chlor wurde die Salzsäure durch Erhitzen auf 300°C bei gewöhnlichem Druck abgespalten. Durch nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Olefingemisch gereinigt. Es wurde ein festes, rein weißes und kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 58—60°C erhalten, das denselben Siedepunkt wie das Triakontan hatte. Die Jodzahl betrug 50. — Anzeichen für das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen sind nicht vorhanden, da die Bestimmung der Dienzahl[10]) mit Maleinsäureanhydrid keine positiven Werte ergab.

Um Anhaltspunkte über die verschiedenen isomeren Olefine zu bekommen, versuchte ich durch Oxydation die Stellen der Doppelbindung festzulegen.

10) Fette und Seifen 1936 Heft 6—7 S. 93.

Ich verwandte hierzu die Ozonspaltung unter nachheriger Oxydation der Aldehyde zu Carbonsäuren. Die Untersuchung der entstandenen Carbonsäuren sollte einen Einblick über die Verteilung der verschiedenen isomeren Chlorierungsprodukte bzw. Olefine geben. Im besonderen wurde geprüft, ob und wieviel Olefin mit endständiger Doppelbindung vorhanden war; es würde in diesem Falle bei dem gewählten Oxydationsverfahren also Ameisensäure entstehen, die infolge ihrer reduzierenden Wirkung neben anderen Carbonsäuren verhältnismäßig leicht nachweisbar ist. — Die Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0°C ausgeführt, die Spaltung des Ozonids durch Verkochen mit Wasser unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Wasserstoffsuperoxyd zwecks Nachoxydation vorgenommen. — Der bei der Aufarbeitung nach Abtrennung der Fettsäuren zurückbleibende Neutralteil — etwa 30% — hatte die sehr niedrige Jodzahl 6. Dies zeigt an, daß in dem zur Ozonisation verwandten Produkt etwa 70% Olefin vorhanden und die Ozonisation praktisch quantitativ verlaufen war. Der Neutralteil war weiß und fest und hatte den Schmelzpunkt 64°C. Er bestand zum größten Teil aus unverändertem Triakontan.

Die entstandenen hellgelben Fettsäuren, die über ihre Natriumseifen isoliert wurden, hatten die Neutralisationszahl 235 und die Jodzahl 10. Die niedrige Jodzahl läßt erkennen, daß es sich vornehmlich um gesättigte Fettsäuren handelt.

Im Verkochungswasser ist von wasserlöslichen Fettsäuren nur Ameisensäure gefunden worden. Die nächst höheren Säuren wie Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure konnten jedenfalls nicht nachgewiesen werden; ebensowenig Oxalsäure. Daraus geht hervor, daß bei der Chlorierung vornehmlich die endständigen α- bzw. β-Kohlenstoffatome, die übrigen am Ende der Kette stehenden Glieder dagegen vom Chlor kaum angegriffen wurden. Die Abwesenheit von Oxalsäure bestätigt ebenfalls, daß keine konjugierten Doppelbindungen vorhanden sind.

Eine quantitative Bestimmung der Ameisensäure ergab 23% der theoretisch möglichen Säuremenge; dieser Befund sagt aus, daß also mindestens bei 23% des Olefins die Doppelbindung endständig gesessen haben muß, also mindestens 23% des Triakontans α- oder β-ständig chloriert war. In beiden Fällen kann bei der Salzsäureabspaltung die Doppelbindung in 1,2 Stellung übergehen. Bei Sitz des Chlors in β-Stellung kann die Doppelbindung aber auch in 2,3 Stellung übergehen; es müßte in diesem Falle bei der angewandten Oxydation Essigsäure entstehen. Da dieselbe aber nicht gefunden wurde, ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Chlor nur endständig sitzt, bedeutend größer.

Zur Untersuchung der erhaltenen Fettsäuren wurden sie in ihre Methylester überführt und diese unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Es wurden von 13,25 g Ausgangssubstanz folgende Fraktionen erhalten:

I.	90—150°C	8	mm	1,70 g	flüssig, farblos
II.	90—135°C	0,08	mm	2,20 g	flüssig, farblos
III.	135—170°C	0,08	mm	2,20 g	fest, gelb
IV.	150—170°C	ca. 0,005	mm	2,40 g	fest, gelb
V.	170—180°C	ca. 0,005	mm	2,20 g	fest, braungelb
VI.	250—255°C	ca. 0,005	mm	1,32 g	fest, braun
Rückstand				1,20 g	fest, schwarz

Von den einzelnen Fraktionen wurden das Molekulargewicht mittels der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und der Methoxylgehalt ermittelt. Aus dem Gehalt an Methoxyl — vorausgesetzt, daß es sich um Monocarbonsäureester des Typs $C_nH_{2n+1}COOCH_3$ handelt — läßt sich ebenfalls das Molekulargewicht berechnen. Die nach beiden Methoden gefundenen Werte sind in Tafel I niedergelegt.

Tafel I.

Frakt.	% OCH_3 u. daraus berechn. Molekulargew.		best. Molekulargewicht.	
I.	15,86%	OCH_3 M = 195	M = 188	$= C_{10}$
II.	13,86%	OCH_3 M = 236	M = 249	$= C_{14}$
III.	10,55%	OCH_3 M = 294	M = 302	$= C_{18}$
IV.	9,09%	OCH_3 M = 341	M = 359	$= C_{22}$
V.	8,33%	OCH_3 M = 372	M = 383	$= C_{24}$
VI.	6,95%	OCH_3 M = 446	M = 459	$= C_{29}$

Aus der guten Übereinstimmung der Werte in Spalte 3 und 4 ergibt sich, daß tatsächlich Monocarbonsäureester vorliegen; sie würden demnach Fettsäuren von 10—29 Kohlenstoffatomen entsprechen.

Bei der Anwendung von Sauerstoff als Oxydationsmittel müßten, wie auf Seite 3—4 beschrieben wurde, bei demselben Olefin — falls die Oxydation in der Nähe der Doppelbindung angreift — annähernd dieselben Esterfraktionen erhalten werden.

Die Oxydation mit Luft wurde bei ca. 105°C 48 Stunden lang ausgeführt. Die in einem großen Reagenzglas durch eine Fritte eingeleitete Luftmenge betrug ca. 5 Liter pro Stunde auf ca. 70 g Olefin. Über der Fritte war ein Rührer angebracht, der die austretende Luft fein verteilte. Nach Abbruch des Versuches wurde ein hellgelbes Oxydationsprodukt mit der Säurezahl 80 und der Jodzahl 63 erhalten. Die daraus abgetrennten hellgelben Fettsäuren hatten die Neutralisationszahl 171 und die Jodzahl 50. Die Ausbeute betrug 35%. Das Unverseifbare war gelb und besaß die Jodzahl 82.

Die Oxydation mit reinem Sauerstoff unter denselben Bedingungen ergab schon in kürzerer Zeit (24 Stunden) ein hellgelbes Oxydationsprodukt von der Säurezahl 126 und der Jodzahl 65. Die Ausbeute der daraus abgetrennten gelben Fettsäuren betrug ca. 50%. Ihre Neutralisationszahl und Jodzahl ermittelte sich zu NZ = 182 bzw. JZ = 54. Das hellgebe Unverseifbare hatte die Jodzahl 90.

Das aus beiden Versuchen gewonnene Unverseifbare ist kein reines Olefin mehr. Aus dem hohen Molekulargewicht (M=615) ist zu schließen, daß es sich um Polymerisationsprodukte handelt. Wie aus den Analysendaten, die die Gegenwart von Sauerstoff anzeigen, zu entnehmen ist, sind auch nebenher noch Oxydationsprodukte entstanden.

Die bei der Luft- und Sauerstoffoxydation erhaltenen Fettsäuren enthalten kleine Mengen Oxysäuren, die sich nicht in Petroläther lösen. Die Jodzahlen der Fettsäuren sind annähernd die gleichen geblieben wie die des verwendeten Olefingemisches. Die Oxydation hat also nicht bei der Doppelbindung eingesetzt, sondern scheint vornehmlich nach dem auf Seite 3—4 geschilderten Schema verlaufen zu sein. Zur Klärung dieser Frage wurde die oxydative Spaltung mit Ozon durchgeführt. Bei der Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren (I) müßten dann nach Verkochung des Ozonids (II) in An-

I. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—CH_2—CH=CH—COOH$

II. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—CH_2—\underset{\diagdown O-O \diagup}{\overset{O}{CH \quad CH}}—COOH$

wesenheit von Oxydationsmitteln neben wasserunlöslichen Fettsäuren (III) noch wasserlösliche Dicarbonsäuren (III) entstehen.

III. $CH_3—CH_2—CH_2— \ldots . —CH_2—CH_2—COOH + HOOC—COOH$

Ist die Doppelbindung in 2-Stellung zur Carboxylgruppe, so würde — wie auch aus den Formelbildern (I, II, III) zu ersehen ist — neben der Monocarbonsäure noch Oxalsäure entstehen; ist sie in 4-Stellung zur Carboxylgruppe, so entstände als Dicarbonsäure die Bernsteinsäure.

Die ungesättigten Fettsäuren wurden bei 0°C ozoniert und nach Verkochung des Ozonids unter Zugabe von HNO_3 konnten im Verkochungswasser neben Spuren von Ameisensäure hauptsächlich Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Malonsäure wurde nicht gefunden. Wie aus den erhaltenen Spaltprodukten ersichtlich ist, hatte die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff zum wesentlichen Teil nach der Doppelbindungsregel an zur Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Ein Teil des bei der Oxydation mit Luft und Sauerstoff erhaltenen Fettsäuregemisches wurde mit Methylalkohol verestert und die Ester im Vakuum fraktioniert destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

I.	95—135°C	8 mm	0,90 g	flüssig, farblos
II.	90—140°C	0,01 mm	1,90 g	flüssig, farblos
III.	140—170°C	0,01 mm	1,30 g	fest, gelblich
IV.	170—195°C	0,01 mm	1,90 g	fest, gelb
V.	195—215°C	0,01 mm	1,55 g	fest, braungelb
VI.	215—240°C	0,01 mm	1,80 g	fest, braun
Rückstand			0,65 g	fest, braunschwarz

Die Methoxyl-, Molekulargewichts- und Jodzahlbestimmung lieferte die in Tafel II zusammengestellten Werte.

Tafel II.

Frakt.	% OCH_3 u. daraus berechn. Molekulargew.		best. Molekulargewicht.	Jodzahl
I.	17,06% OCH_3	M = 182	M = 175 = C_{10}	JZ = 15
II.	12,11% OCH_3	M = 256	M = 262 = C_{15}	JZ = 24
III.	10,41% OCH_3	M = 297	M = 300 = C_{18}	JZ = 47
IV.	8,39% OCH_3	M = 370	M = 379 = C_{24}	JZ = 63
V.	7,76% OCH_3	M = 400	M = 410 = C_{26}	JZ = 74
VI.	6,89% OCH_3	M = 450	M = 465 = C_{29}	JZ = 86

Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Molekulargewicht ersieht man, daß keine wesentlichen Mengen an Dicarbonsäuren entstanden sein können. Wie aus den Tafeln I und II zu ersehen ist, sind bei der Ozonisation und der Oxydation mit Luft oder Sauerstoff Fraktionen mit annähernd gleichem Molekulargewicht entstanden. Ein Unterschied besteht darin, daß die aus den Ozoniden erhaltenen Fettsäuren gesättigt sind, während die aus den Luft- oder Sauerstoffoxydationsprodukten abgetrennten Säuren zum größten Teil ungesättigter Natur sind; weiterhin sind die ungesättigten Säuren keine reinen Carbonsäuren, sondern wie aus den Analysendaten hervorgeht, enthalten sie mehr Sauerstoff als dem Sauerstoff in der Carboxylgruppe entspricht. Daraus läßt sich erkennen, daß noch Oxy- oder Ketonsäuren in dem Gemisch enthalten sind.

Die Oxydationsversuche, wie sie an dem aus Triakontan gewonnenen Olefingemisch durchgeführt worden sind, wurden nun auf das Olefingemisch des eingangs erwähnten technischen Hartparaffins übertragen, um zu sehen, ob hier ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Zu diesem Zweck wurde aus dem Hartparaffin nach Chlorierung, Salzsäureabspaltung und Destillation des erhaltenen Produktes im Vakuum das Olefin hergestellt. Es sollte hierbei untersucht werden, ob und wieweit die Anwesenheit verschiedener Katalysatoren auf den Oxydationsverlauf einen ändernden Einfluß auszuüben vermag. Das Olefingemisch wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen — teilweise unter Zusatz verschiedener Katalysatoren — wie das aus dem Triakontan gewonnene Olefingemisch der Luftoxydation ausgesetzt; die Menge der angewandten Katalysatoren betrug bei allen Versuchen 0,1%. Die folgende Tafel III gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Versuche wieder.

Tafel III.

Katalysafor 0,1%	——	Ba-stearat	Ca-stearat	Mn-stearat	Al-stearat	Co-oxyd	(2,3)—	Hop-kalit [11]
Farbe des Oxydationsproduktel	hellgelb	gelb	gelb	hellgelb	braungelb	braun		braun
Säurezahl des Oxydationsproduktes	72	71	77	73	78	74		67
Jodzahl des Oxydationsproduktes	61	62	62	59	61	61		26
Farbe der abgetrennten Fettsäuren	hellgelb	gelbbraun	gelbbraun	gelb	braun	braun		hellbraun
Neutralisationszahl der Fettsäuren	182	193	192	193	182	191		194
Jodzahl der Fettsäuren	46	54	52	44	56	37		23
Schmp. d. Fettsäuren	50-52°C	48-50°C	50-53°C	50-52°C	48-50°C	48-50°C		51-53°C
Ausbeute an Fettsäuren	28%	29%	32%	25%	31%	29%		26%
Farbe des Unverseifbaren	hellbraun	braun	braun	braun	dunkelbraun	dunkelbraun		dunkelbraun
Jodzahl d. Unverseifbaren	71	72	72	71	69	77		31

Bei allen durchgeführten Versuchen wurden mehr oder weniger gefärbte Oxydationsprodukte erhalten, deren Säurezahl zwischen 67 und 78 schwankt. Die Jodzahl war nach 48stündiger Oxydation bei keinem Versuch höher als 62. Wie aus der Tafel III weiterhin zu ersehen ist, hat der Zusatz der angewandten Katalysatoren gegenüber dem reinen Olefingemisch die Oxydation nicht merklich beeinflußt. Eine Ausnahme bildet allerdings der Versuch mit Hopkalit als Katalysator. Die Jodzahlen des Oxydationsproduktes, des Fettsäuregemisches und des Unverseifbaren sind hier wesentlich niedriger. Die Oxydation hat also hier zu gesättigteren Produkten geführt. — Die Neutralisationszahlen und die Schmelzpunkte aller erhaltenen

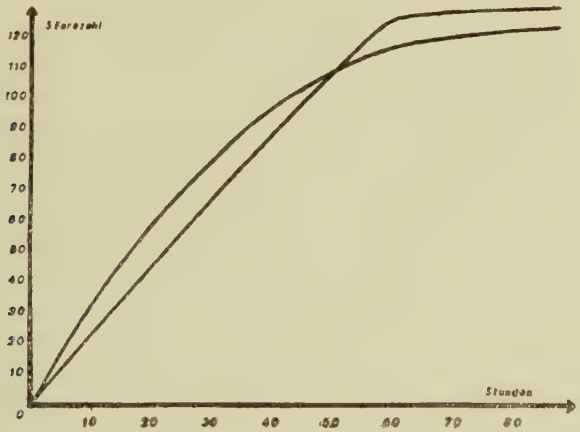
11) Gasmaskenkatalysator folgender Zusammensetzung: 60 % MnO_2 + 40 % CuO.

Fettsäuregemische sind annähernd gleich. Die Ausbeute der aus den Oxydationsprodukten abgetrennten Fettsäuren beträgt im Mittel 30%. Ihre Jodzahlen sind im Durchschnitt nicht viel niedriger als die des Ausgangsmaterials (JZ = 58); wieder mit Ausnahme des Versuches mit Hopkalit.

Bei der Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren in Tetrachlorkohlenstoff konnten als Spaltprodukte nach der Verkochung des Ozonids ebenfalls Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Die Oxydation ist also im wesentlichen hier genau so verlaufen wie bei dem aus Triakontan hergestellten Olefingemisch.

Die aus den Oxydationsprodukten abgetrennten unverseifbaren Anteile haben ebenfalls ein höheres Molekulargewicht (M = 585) als das Ausgangsolefingemisch (M = 410). Die Analysenzahlen geben auch hier die Anwesenheit von Sauerstoff. Beides deutet ebenfalls sowohl auf Polymerisationsprodukte als auch auf hydroxyl- oder carboxylhaltiger Oxydationsprodukte hin.

Es sollte versucht werden, wie sich die Säurezahl in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer mit und ohne Katalysator verändert. Zu diesem Zwecke wurden Versuche angesetzt, bei denen einmal mit und ohne Katalysatorenzusatz oxydiert wurde. Als Katalysator wurde Manganstearat verwendet, und zwar 0,1% auf 70 g Olefingemisch. Bei einer Temperatur von ca. 105°C wurde zur Oxydation ebenfalls Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 5 Liter pro Stunde verwendet.



Aus dem Verlauf der Kurve in dem obenstehenden Diagramm ist ersichtlich, daß unter Wirkung des Katalysators die Säurezahl anfangs etwas schneller anstieg, sich aber bei längerer Oxydationsdauer allmählich einem konstanten Wert näherte. Die Säurezahl ohne Anwesenheit eines Katalysators stieg zunächst linear mit der Zeit und näherte sich dann ebenfalls einem feststehenden Wert. Der

zeitliche Gang der Oxydation sowie das Ergebnis im Endzustand war nach obigem Befunde bei beiden Versuchen annähernd das gleiche.

Die bei den verschiedenen Oxydationsversuchen abgetrennten Fettsäuren besitzen — wie Tafel II zeigt — alle annähernd dieselben Konstanten. Sie enthalten Oxysäuren und geben gut schäumende Seifen. Die Destillation der Fettsäuremethylester unter vermindertem Druck ergab nachstehende Fraktionen:

I.	75—100°C	0,05 mm	6,68 g	flüssig, farblos
II.	100—135°C	0,05 mm	7,60 g	flüssig, farblos
III.	135—190°C	0,05 mm	7,62 g	fest, gelb
IV.	190—230°C	0,05 mm	5,89 g	fest, braungelb
Rückstand			4,20 g	fest, schwarz

Die Ergebnisse der Methoxyl-, Molekulargewichts- und Jodzahlbestimmung zeigt nachfolgende Tafel.

Tafel IV.

Frakt.	% OCH_3 u. daraus berechn. Molekulargew.	best. Molekulargewicht.	Jodzahl
I.	17,23% OCH_3 M = 180	M = 207	$= C_{10}$ JZ = 19
II.	10,49% OCH_3 M = 296	M = 301	$= C_{18}$ JZ = 53
III.	8,96% OCH_3 M = 346	M = 360	$= C_{22}$ JZ = 60
IV.	7,00% OCH_3 M = 443	M = 446	$= C_{29}$ JZ = 76

Es sind also auch hierbei keine erheblichen Mengen von Dicarbonsäuren entstanden, da die gefundenen und die aus dem Methoxylgehalt berechneten Molekulargewichte recht gut übereinstimmen. Die hier erhaltenen Fraktionen gleichen denen, die bei der Oxydation des aus Triakontan hergestellten Olefingemisches erhalten wurden.

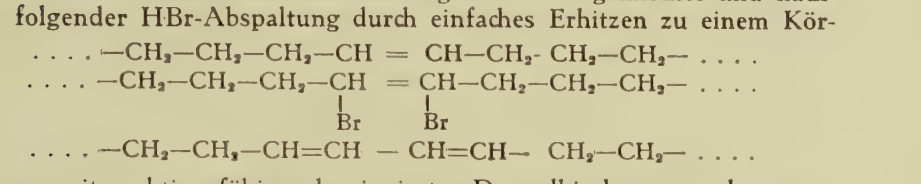
Ein Oxydationsversuch am Olefingemisch des Hartparaffins mit einer größeren Luftmenge, wie sie technisch meist zur Paraffinoxydation angewandt wird, also mit 1 cbm pro kg pro Stunde, ergab keine schnellere und durchgreifendere Oxydation. Dies mag wohl daran liegen, daß bei den mit kleinerer Strömungsgeschwindigkeit der Luft ausgeführten Versuchen die Oxydationsbedingungen bereits so günstig waren, daß eine Vergrößerung der Luftmenge die Oxydation also nicht mehr wesentlich beeinflussen konnte.

Die Anwendung von reinem Sauerstoff dagegen führte schon nach der Hälfte der Oxydationsdauer zu einem hellgelben Produkt mit der Säurezahl 126. Die hieraus abgetrennten Fettsäuren zeigten dieselben Konstanten, wie die bei der Luftoxydation erhaltenen Säuren. Es ergab sich eine Ausbeute zu über 40%, gegenüber 30% bei der Luftoxydation.

Eine Luftoxydation des bei der Fettsäuregewinnung abgetrennten Unverseifbaren führte schon nach einigen Stunden zu einer Dunkelfärbung, die bei verhältnismäßig kurzer Oxydationsdauer ins Braunschwarze überging. Die Masse wurde mit der Zeit so zäh-

flüssig, daß sie nicht mehr weiter oxydiert werden konnte. Eine weitere Untersuchung dieses Produktes wurde nicht vorgenommen.

Ein Versuch durch Bromierung des Olefingemisches und nachfolgender HBr-Abspaltung durch einfaches Erhitzen zu einem Kör-



per mit reaktionsfähigen konjugierten Doppelbindungen zu kommen, mißlang. Das erhaltene Produkt hatte eine Jodzahl 37 und besaß keine Dienzahl. Die Luftoxydation führte zu einem eigelben Produkt mit der Säurezahl 53. Die Fettsäuren wurden daraus nicht isoliert.

Parallel zu den Oxydationsversuchen an den Olefingemischen wurde auch versucht, die beim Chlorparaffin während der Salzsäureabspaltung entstehende Doppelbindung im status nascendi zu oxydieren.

Ein mit Chlorparaffin gefülltes, mit Einleitungsfritte und Rührer versehenes, reagenzglasförmiges Gefäß wurde in einem elektrischen Ofen auf 280°C erwärmt. Bei dieser Temperatur spaltet das Chlorparaffin schon langsam Chlorwasserstoff ab. Durch Einleiten eines Überschuses an Luft wurde versucht, die bei der Abspaltung auftretende Doppelbindung sofort zu oxydieren. Nach Abspaltung der gesamten Salzsäure wurde das Produkt, das sich vollkommen schwarz gefärbt hatte, im Hochvakuum destilliert. Das Destillat war ein Olefingemisch mit der Jodzahl 50 und geringen Säurezahl 3.

Der nächste Versuch wurde unter denselben Bedingungen, aber mit auf 320°C vorgewärmter Luft ausgeführt, da es möglich war, daß im ersten Versuch die in das Reaktionsgemisch eintretende kalte Luft nachteilig auf die Reaktion eingewirkt hatte. Hierbei wurde aber ebenfalls nur ein Produkt erhalten, das sich von dem aus dem ersten Versuch gewonnenen kaum unterschied.

In einer anderen Versuchsanordnung wurde in einem auf 300°C elektrisch geheizten Kolben durch eine Düse das auf 240°C erwärmte Chlorparaffin mit vorgewärmter Luft verblasen. Nach Beginn der Verblasung stieg die Temperatur im Kolben sofort auf 360°C. Die Temperatur wurde gesenkt und auf 300°C gehalten. Das Produkt, das vollkommen nebelförmig entwich, wurde in mit Glaswolle gefüllten, eisgekühlten Gefäßen niedergeschlagen. Das aufgefangene Produkt hatte zwar eine etwas höhere Säurezahl (SZ=17), war aber, wie aus seiner hohen Jodzahl 77 und seinem stechenden Geruch hervorging, gecrackt worden.

Bei diesem Versuch schien es möglich, daß die Oxydationsprodukte zu lange Zeit mit der hohen Temperatur im Reaktionskolben in Berührung waren und daher wieder zerstört wurden. In einem neuen Versuch wurde daher mit Luft zu feinstem Nebel verblasenes Chlorparaffin durch ein Alumiumrohr, das sich an seinem Ende zu einer schmalen Öffnung verjüngte, geführt (Figur 1). Das Rohr

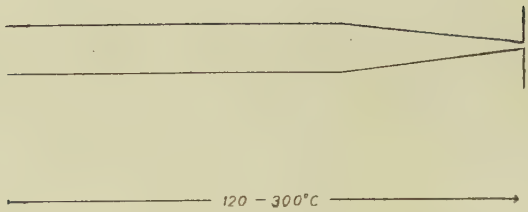


Fig. 1.

wurde elektrisch so geheizt, daß es einen langsamen Temperaturanstieg von 120—300 Grad hatte. Aus der Verengung des Rohres strömte der Nebel in ein weites Gefäß und wurde dadurch adiabatisch dilatiert und somit abgekühlt. Durch diese Anordnung sollte erreicht werden, daß sich die Oxydationsprodukte nur verhältnismäßig kurze Zeit in der 300 Grad heißen Zone befinden und nicht weiter angegriffen werden. Mit dieser Apparatur konnte ebenfalls nur ein Olefingemisch von geringer Säurezahl erhalten werden.

Um zu vergleichen, ob das Hartparaffin bei Behandlung mit Luft, unter den gleichen Bedingungen wie das Olefingemisch, oxydiert wird, wurde bei 105°C 48 Stunden lang Luft hindurchgeleitet. Nach dieser Zeit zeigte das Hartparaffin noch keine Veränderung; es war unverfärbt, hatte noch denselben Schmelzpunkt und besaß keine Säurezahl. Im Vergleich zu den Oxydationsversuchen an den Olefingemischen läßt obiger Versuch besonders klar erkennen, daß durch die Anwesenheit von Olefinbindungen ein oxydativer Angriff leichter erfolgt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Molekulargewichtsbestimmung des Hartparaffins.

Das verwandte gereinigte Hartparaffin (DAB6) hatte den Schmp. 68—70°C. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode ist nicht möglich, da sich das Paraffin in der Kälte weder in Benzol noch in anderen organischen Lösungsmitteln genügend löst. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden daher mit Hilfe der Kampfermethode nach Rast durchgeführt.

0,0154 g E. + 0,1666 g Kampfer	$\Delta T = 8{,}5°C$	$M = 436$
0,0123 g E. + 0,1344 g Kampfer	$\Delta T = 9{,}2°C$	$M = 398$
0,0110 g E. + 0,1432 g Kampfer	$\Delta T = 7{,}0°C$	$M = 439$
0,0134 g E. + 0,1453 g Kampfer	$\Delta T = 9{,}1°C$	$M = 405$

Im Mittel beträgt das Molekulargewicht $M = 420$.

Chlorierung des Hartparaffins.

In 1 kg Paraffin, das auf 85—90°C gehalten wurde, wurde Chlor durch eine Glasfritte eingeleitet. Über der Fritte befand sich ein Rührer, der das austretende Chlor zu feinsten Bläschen zerteilte. Bei Aufnahme von einem Mol Chlor muß, gemäß dem Molekulargewicht, 1 kg Paraffin um 82 g zunehmen. Nach Beendigung der Chlorierung wurde das Produkt noch 10 Minuten lang mit Luft verblasen, um es von noch anhaftendem Chlor und Chlorwasserstoff zu befreien; dann erst wurde die Gewichtszunahme festgestellt. Das entstandene Produkt sah während der Schmelze leicht gelb gefärbt aus; im erkalteten Zustand ist es weiß wie Paraffin und von salbenartiger Beschaffenheit. Es schmilzt zwischen 58 und 62°C.

Die Chlorausnutzung bei der Chlorierung betrug ca. 85%.

Abspaltung der Salzsäure.

Wird das Chlorparaffin langsam erhitzt, so färbt es sich von 150°C an aufwärts immer dunkler und nimmt schließlich eine schwärzliche Färbung an. Von 260°C an tritt eine langsame Salzsäureabspaltung ein, die bei 300°C voll einsetzt. In kurzer Zeit läßt sich bei dieser Temperatur die Salzsäure nahezu quantitativ abspalten. Das erhaltene dunkle Olefingemisch muß nun noch gereinigt werden.

Destillation des Olefingemisches bei gewöhnlichem Druck.

Nach einem kleinen Vorlauf destillierte fast die gesamte Menge bei 360°C über. Das erhaltene Destillat war hellgelb und fest. Die Jodzahl wurde, wie auch bei allen folgenden Bestimmungen, nach der Methode des DAB6 mit KBr und $KBrO_3$ bestimmt.

0,5001 g E. verbr. 25,4 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 65

Eine Fraktionierung des Olefins im Vakuum bei 12 mm ergab nachstehende Fraktionen:

Frakt.	I.	80—130°C	flüssig, hellgelb
Frakt.	II.	130—200°C	flüssig, hellgelb
Frakt.	III.	200—260°C	fest, hellgelb

Bei der Destillation der Olefine unter gewöhnlichem Druck findet also eine weitgehende Crackung statt. Die Destillate riechen alle stechend.

Das mittlere Molekulargewicht des Gesamtdestillates wurde im Beckmannschen Apparat in Benzol mit Hilfe der Gefrierpunkterniedrigung bestimmt.

0,4177 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}280°C$ M = 290
0,9642 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}630°C$ M = 297

Destillation des Olefingemisches unter vermindertem Druck.

Nachdem vom Chlorparaffin die Salzsäure durch Erhitzen abgespalten war, wurde das schwarzbraun gefärbte Olefingemisch im Vakuum (3 mm) durch Destillation gereinigt. Die Hauptmenge geht zwischen 170 und 250°C über. Das Destillat ist farblos bis leicht gelblich und im erkalteten Zustand fest, rein weiß und kristallin. Schmp. 47—50°C. Das destillierte Olefingemisch riecht angenehm und enthält kein Halogen mehr. Das Destillationsrückstand ist schwarz und riecht schwach stechend.

Aus 95,15 g Chlorierungsprodukt wurde 75,6 g Olefingemisch erhalten. Die Ausbeute beträgt demnach 87% des Paraffins.

Ein Teil des so erhaltenen Olefingemisches wurde im Vakuum bei 3 mm Hg in zwei Fraktionen zerlegt.

Frakt. I. 180—205°C weiß, fest. Schmp. 46—48°C
0,6068 g E. verbr. 27,75 ccm n/10 $KBrO_3$
Jodzahl = 58
0,0198 g E. + 0,2006 g Kampfer $\Delta T = 10{,}8°C$
Molekulargewicht = 366

Frakt. II. 205—250°C weiß, fest. Schmp. 50—51°C
0,5673 g E. verbr. 23,83 ccm n/10 $KBrO_3$
Jodzahl = 53
0,0095 g E. + 0,0938 g Kampfer $\Delta T = 9{,}1°C$
Molekulargewicht = 445

Die beiden Fraktionen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht erheblich voneinander.

Das Molekulargewicht des Gesamtdestillates wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt, da sich das Olefingemisch hierin gut löst.

0,3480 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}166°C$ $M = 406$
0,5880 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}277°C$ $M = 413$

Die Jodzahl des Gemisches ermittelte sich zu:

0,4432 g E. verbr. 20,66 ccm n/10 $KBrO_3$ $JZ = 59$
0,5251 g E. verbr. 24,03 ccm n/10 $KBrO_3$ $JZ = 58$

Das Olefin löst sich im Gegensatz zum Hartparaffin leicht in vielen organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äther und anderen.

Herstellung des Triakontans ($C_{30}H_{62}$).

Gereinigte Palmitinsäure (Kahlbaumpräparat) wurde im Vakuum (6 mm) fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion von 190—200°C wurde dann aus Methylalkohol durch Umkristallisation nochmals gereinigt. Die so erhaltene Palmitinsäure schmolz bei 62°C und hatte die Neutralisationszahl $NZ = 222$ (theoretisch $NZ = 219$). 400 g der Palmitinsäure wurden in 2 Liter absolutem Methylalkohol

gelöst und nach Zugabe von 6 g Natrium mit 60 Volt Spannung (Ni-Pt-Elektroden) nach der Vorschrift von Ziegler und Hechelhammer[12]) elektrolysiert. Der Strom steigt anfangs auf 7—8 Amp. und fällt mit fortschreitender Elektrolyse fast bis auf Null zurück. Zeigt das Ampèremeter keinen Stromdurchgang mehr an, so ist die Elektrolyse praktisch beendet. In dem durch die Stromwärme auf Siedetemperatur gehaltenen Methylalkohol scheidet sich das Triakontan in Form von großen schweren Öltropfen ab. Nach Entfernung der Elektroden wird der überstehende, noch Palmitinsäure und Natriumpalmitat enthaltende Methylalkohol von dem schweren am Boden sitzenden Triakontan abgegossen. Das zurückbleibende Öl wird mehrmals mit heißem verdünntem Alkali gewaschen. Zur Entfernung der letzten Spuren Palmitinsäure wird nochmals mit heißem Äthylalkohol unter Zugabe von stark verdünntem Alkali kräftig durchgeschüttelt. Die alkoholische Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und noch einmal bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das feste Triakontan entfernt und von noch anhaftendem Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck befreit.

Bei der Destillation des Triakontans im Vakuum (4 mm) geht zuerst ein geringer Vorlauf zwischen 120—140°C über, der zum größten Teil während der Elektrolyse gebildeter Palmitinsäuremethylester ist. Das nachfolgende gesamte Destillat siedet zwischen 266—269°C. Das erhaltene Triakontan ist rein weiß und kristallin. Es hat den Schmelzpunkt 66,8°C.

Chlorierung des Triakontans.

Das Triakontan wurde unter denselben Bedingungen wie das Hartparaffin chloriert und zwar bis 1 Mol Triakontan 1 Mol Chlor aufgenommen hatte. Temperatur: 85—90°C.

Abspaltung der Salzsäure.

Die Abspaltung trat von 260—300°C quantitativ ein. Das Produkt färbte sich braungelb, blieb aber vollkommen durchsichtig. Das daraus durch Destillation bei 4 mm gewonnene Olefingemisch hatte denselben Siedepunkt wie das reine Triakontan. Das Destillat war fest, weiß und kristallin. Schmp. = 58—60°C. Die Jodzahl ergab sich zu:

0,1991 g E. verbr. 7,86 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ=50

Die Bestimmung der Dienzahl[13]) fiel negativ aus. Die Gesamtmenge des zugegebenen Maleinsäureanhydrids konnte nach Ausführung der Bestimmung als Maleinsäure mit n/10 Natronlauge zurücktitriert werden. Es ist demnach kein Maleinsäureanhydrid für die Anlagerung an konjugierte Doppelbindungen verbraucht worden.

12) Ann. 528 S. 114 (1937) (Elektrolyse von Halbestern).
13) Fette und Seifen 1936 Heft 6—7 S. 93.

Ozonisation des Olefingemisches in Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Herstellung des Ozons wurden 3 hintereinandergeschaltete Siemensröhren verwandt, die bei einem Durchgang von 10 Liter Sauerstoff pro Stunde 1 g Ozon lieferten. — In einem hohen schmalen Gefäß, das am Boden mit einem mehrfach durchlöcherten Einleitungsrohr versehen war, wurde der ozonhaltige Gasstrom eingeleitet. Das Gefäß stand in einem mit Eis angefüllten hohen Weinholdbecher.

Es wurden ca. 10 g des Olefingemisches in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und so lange Ozon hindurchgeleitet bis die Lösung eine schwache Brom-Eisessiglösung nicht mehr sofort entfärbte.

Nach vorsichtigem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Wasserstrahlvakuum bei etwa 30°C wurde das Ozonid unter Zugabe von etwas Wasserstoffsuperoxyd mit der 15- bis 20-fachen Menge Wasser ca. 15 Stunden lang unter Rückfluß und Rühren verkocht. Nach Abtrennung des Verkochungswassers wurde das erhaltene Produkt in Alkohol-Äther gelöst und mit Natronlauge verseift. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende trockene Verseifungsprodukt im Soxleth mit Äther-Benzin extrahiert, und so die Seifen von löslichen Unverseifbaren getrennt. Aus den in Wasser gelösten Seifen werden durch Ansäuern die Fettsäuren ausgefällt, diese in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Abdestillieren des Äthers erhält man die reinen Fettsäuregemische.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Trennung des Unverseifbaren von den Fettsäuren in der gleichen Weise vorgenommen.

Die gewonnenen Fettsäuren (69% Ausbeute) waren hellgelb und fest; sie besaßen nachstehende Jod- und Neutralisationszahlen:

0,1300 g E. verbr. 0,83 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 8
0,2810 g E. verbr. 11,77 ccm n/10 KOH NZ = 235

Das Unverseifbare ist weiß bis gelblich und schmilzt bei 64°C. Es ist zum größten Teil unverändert gebliebenes Triakontan.

0,3815 g E. verbr. 1,90 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 6

Im Verkochungswasser sind keine Aldehyde mehr vorhanden. Ameisensäure wurde darin nachgewiesen, dagegen sind keine Anzeichen für die Anwesenheit von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure vorhanden. Oxalsäure konnte ebenfalls nicht gefunden werden.

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure[14]).

Von 13,25 g Einwage an Olefingemisch wurde nach der Ozonisation im gesamten Verkochungswasser 0,3345 g Ameisensäure gefun-

14) Best. der Ameisensäure nach Scala, Z. f. analyt. Chem. 31 S. 346 (1892).

den. Dies besagt, daß bei 23% des Olefingemisches die Doppelbindung endständig war.

Untersuchung der durch Ozonisation erhaltenen Fettsäuren.

Ein Teil der erhaltenen Fettsäuren wurde mit absolutem Methylalkohol und einigen ccm konz. Schwefelsäure 20 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die entstandenen Ester wurden in Äther aufgenommen, säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation der Ester im Vakuum ergab folgende Fraktionen:

I.	90—150°C	9 mm	1,70 g	flüssig, farblos
II.	90—135°C	0,08 mm	2,20 g	flüssig, farblos
III.	135—170°C	0,08 mm	2,20 g	fest, gelb
IV.	150—170°C	ca. 0,005 mm	2,40 g	fest, gelb
V.	170—180°C	ca. 0,005 mm	2,20 g	fest, braungelb
VI.	250—255°C	ca. 0,005 mm	1,32 g	fest, braun
Rückstand			1,20 g	fest, schwarz

Molekulargewicht und Methoxylgehalt der einzelnen Fraktionen:

Molekulargewicht.

I.	0,2899 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}300°C$	$M = 188$
II.	0,4263 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}332°C$	$M = 249$
III.	0,2960 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}190°C$	$M = 302$
IV.	0,4365 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}236°C$	$M = 359$
V.	0,4349 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}220°C$	$M = 383$
VI.	0,3570 g E. in 30 ccm C_6H_6	$\Delta T = 0{,}151°C$	$M = 459$

Methoxylgehalt[15]).

I.	5,640 mg E. verbr.	6,92 ccm n/40 $Na_2S_2O_3$	= 15,86% OCH_3
II.	7,271 mg E. verbr.	7,40 „	= 13,16% OCH_3
III.	6,076 mg E. verbr.	4,96 „	= 10,55% OCH_3
IV.	9,529 mg E. verbr.	6,70 „	= 9,09% OCH_3
V.	9,685 mg E. verbr.	6,24 „	= 8,33% OCH_3
VI.	9,245 mg E. verbr.	4,97 „	= 6,95% OCH_3

Oxydation des Olefingemisches mit Luft.

In einem großen reagenzglasförmigen Gefäß, das zu $^1/_3$ mit Olefin gefüllt war, wurde Luft durch eine Fritte unter starkem Rühren eingeleitet. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß die durchgeleitete Luft zu feinsten Bläschen zerteilt wurde. Das Gefäß stand in einem Heizschrank, dessen Innentemperatur auf 105°C ge-

15) Maßanalytische Best. des Methoxyl nach F. Vielböck u. C. Brecher. (Pregl. Roth. Die quantitative org. Mikroanalyse. Ausg. 1935).

halten wurde. In einem Ansatz von ca. 70 g Olefingemisch wurden 5 Liter Luft pro Stunde hindurchgeleitet und die Oxydation 48 Stunden lang fortgesetzt. Die Luft passierte vor Eintritt in das Reakionsgefäß eine Waschflasche mit Wasser. Die Luftgeschwindigkeit wurde durch einen Rotamesser geregelt.

Nach 48-stündiger Oxydation wurde ein hellgelb gefärbtes Produkt folgender Säure- und Jodzahl erhalten:

0,3488 g E. verbr. 4,98 ccm n/10 KOH SZ = 80
0,3273 g E. verbr. 16,25 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 63

Das Oxydationsprodukt wurde in Äther-Alkohol gelöst und mit Natronlauge verseift. Nach Abdampfen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wurde das trockene Verseifungsprodukt mit Äther-Benzin-Gemisch extrahiert, und so das unlösliche Seifengemisch vom unverseifbaren Anteil getrennt. Aus dem Seifengemisch wurden in der üblichen Weise zu den aus den Ozoniden erhaltenen Seifen die Fettsäuren isoliert. Das abgetrennte hellgelbe Fettsäuregemisch, das noch Oxysäuren enthält, die sich in Petroläther nicht lösen, hatte nachstehende Jod- und Neutralisationszahl:

0,3291 g E. verbr. 13,0 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 50
0,2972 g E. verbr. 9,05 ccm n/10 KOH NZ = 171

Das Unverseifbare ist hellgelb und fest. Die Jodzahl-, Molekulargewichtsbestimmung und Analyse ergab nachstehende Werte:

0,4047 g E. verbr. 26,0 ccm n/40 $KBrO_3$ JZ = 82
0,4533 g Er. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}147°C$ M = 598

Analyse:

21,75 mg E. = 24,7 mg H_2O = 12,62% H
= 61,8 mg CO_2 = 77,5 % C
Rest = 9,88% O

Oxydation des Olefingemisches mit reinem Sauerstoff.

Die Oxydation mit Sauerstoff fand unter denselben Bedingungen wie die mit Luft statt. Nach 24-stündiger Oxydation war das Produkt noch hellgelb.

0,3235 g E. verbr. 7,25 ccm n/10 KOH NZ = 126
0,4514 g E. verbr. 23,05 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 65

Die Ausbeute an braungelben Fettsäuren betrug ungefähr 50%. In dem Säuregemisch sind ebenfalls Oxysäuren vorhanden, die in Petroläther unlöslich sind. Das Gemisch hatte folgende Jod- und Neutralisationszahl:

0,4170 g E. verbr. 17,8 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 54
0,3414 g E. verbr. 11,11 cm n/10 KOH NZ = 182

Das abgetrennte Unverseifbare ist hellgelb. Die Jodzahl, das Molekulargewicht und die Analysenzahlen wurden wie nachstehend gefunden:

0,3843 g E. verbr. 27,2 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 90
0,5549 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}175°C$ M = 615

Analyse:

22,60 mg E.	= 25,6 mg H_2O	=	12,58% H
	= 64,5 mg CO_2	=	77,8 % C
	Rest	=	9,62% O

Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren.

In Tetrachlorkohlenstoff wurden 10 g des Fettsäuregemisches gelöst und bei 0°C ozonisiert. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wurde das Ozonid unter Zugabe von verdünnter Salpetersäure mit Wasser verkocht. Die aus den Seifen erhaltenen Fettsäuren enthielten kein Unverseifbares. — In dem Verkochungswasser, das frei von Aldehyden war, gab der Nachweis auf Ameisensäure nach Fenton und Sisson [16]) nur eine geringe und unbeständige Violettfärbung. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade wurde ein Kristallbrei erhalten, in dem Oxalsäure und Bernsteinsäure einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Andere Dicarbonsäuren sind nicht gefunden worden.

Untersuchung der ungesättigten Fettsäuren.

Aus den Fettsäuren wurden die Methylester hergestellt und diese im Vakuum fraktioniert destilliert. Folgende Fraktionen sind erhalten worden:

I.	95—135°C	8 mm	0,90 g flüssig, farblos
II.	90—140°C	0,01 mm	1,90 g flüssig, farblos
III.	140—170°C	0,01 mm	1,30 g fest, gelblich
IV.	170—195°C	0,01 mm	1,90 g fest, gelb
V.	195—215°C	0,01 mm	1,55 g fest, braungelb
VI.	215—240°C	0,01 mm	1,80 g fest, braun
Rückstand			0,65 g fest, braunschwarz

Methoxylgehalt, Molekulargewicht und Jodzahl der Fraktionen:

Methoxylgehalt.

I.	17,095 mg E. verbr.	22,56 ccm n/40 $Na_2S_2O_3$	=	17,06% OCH_3
II.	13,180 mg E. verbr.	12,35 „	=	12,11% OCH_3
III.	8,056 mg E. verbr.	6,49 „	=	10,41% OCH_3
IV.	7,028 mg E. verbr.	4,56 „	=	8,39% OCH_3
V.	8,723 mg E. verbr.	5,24 „	=	7,76% OCH_3
VI.	13,174 mg E. verbr.	7,02 „	=	6,89% OCH_3

16) Chem. Zentralbl. 1908 I S. 1379.

Molekulargewicht.

I.	0,5826 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}647°C$	$M = 175$
II.	0,6740 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}500°C$	$M = 262$
III.	0,3658 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}236°C$	$M = 300$
IV.	0,3674 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}188°C$	$M = 379$
V.	0,4071 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}191°C$	$M = 410$
VI.	0,4627 g E.	in 30 ccm	C_6H_6	$\Delta T = 0{,}193°C$	$M = 465$

Jodzahl.

I.	0,2410 g E.	verbr.	2,90 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 15$
II.	0,4195 g E.	verbr.	8,05 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 24$
III.	0,3270 g E.	verbr.	12,1 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 47$
IV.	0,3976 g E.	verbr.	19,6 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 63$
V.	0,4192 g E.	verbr.	24,6 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 74$
VI.	0,3473 g E.	verbr.	23,6 ccm	n/10 $KBrO_3$	$JZ = 86$

Die Kohlen-Wasserstoffanalyse einiger Fraktionen lieferte die nachstehenden Werte:

	C	H	O (Rest)
II.	70,02%	11,38%	18,60%
III.	72,05%	11,45%	16,50%
IV.	72,54%	11,67%	15,79%
VI.	74,16%	12,07%	13,77%

Aus dem Molekulargewicht dieser Fraktionen — unter der Voraussetzung, daß es sich um reine Carbonsäuremethylester handelt — würden sich folgende Werte errechnen:

		C	H	O
II.	$M = 262$	75,0%	12,5 %	11,9 %
III.	$M = 300$	76,5%	12,75%	10,75%
IV.	$M = 379$	78,5%	13,1 %	8,4 %
VI.	$M = 465$	80,0%	13,3 %	6,7 %

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen nicht überein. Daraus folgt, daß die erhaltenen Fettsäuren noch anderweitig Sauerstoff in der Kohlenstoffkette enthalten.

Luftoxydation des aus Hartparaffin gewonnenen Olefingemisches mit und ohne Katalysatoren.

Die Oxydation wurde bei 105°C in derselben Apparatur durchgeführt, in der die Oxydation des aus Triakontan hergestellten Olefingemisches vorgenommen war. In je einen Ansatz von ca. 70 g Olefingemisch wurden ebenfalls ca. 5 Liter feuchter Luft stündlich hindurchgeleitet. Die Oxydation wurde 48 Stunden lang fortgesetzt.

I. Olefingemisch ohne Katalysatorzusatz.

Farbe des Oxydationsproduktes: hellgelb.
0,4419 g E. verbr. 21,26 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 61
0,7610 g E. verbr. 9,8 ccm n/10 KOH SZ = 72

Farbe der Fettsäuren: hellbraun. 28% Ausbeute.
Schmp. 50—52°C.
0,4442 g E. verbr. 16,2 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 46
0,6568 g E. verbr. 21,3 ccm n/10 KOH NZ = 182

Farbe des Unverseifbaren: hellbraun.
0,4831 g E. verbr. 27,1 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 71

II. Mit 0,1% Bariumstearat als Katalysator.

Farbe des Oxydationsproduktes: hellgelb—gelb.
0,6887 g E. verbr. 33,64 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 62
0,8398 g E. verbr. 10,5 ccm n/10 KOH SZ = 70

Farbe der Fettsäuren: gelbbraun. Ausbeute = 29%.
Schmp. 48—50°C.
0,3735 g E. verbr. 15,8 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 54
0,5585 g E. verbr. 19,2 ccm n/10 KOH NZ = 193

Farbe des Unverseifbaren: braun.
0,4745 g E. verbr. 26,80 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 72

III. Mit 0,1% Calciumstearat als Katalysator.

Farbe des Oxydationsproduktes: hellgelb.

0,4914 g E. verbr. 23,9 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 62
0,4062 g E. verbr. 5,6 ccm n/10 KOH SZ = 77,5
Farbe der Fettsäuren: gelbbraun. Ausbeute = 32%.
Schmp. 50—53°C.
0,4363 g E. verbr. 17,8 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 52
0,3863 g E. verbr. 13,2 ccm n/10 KOH NZ = 192
Farbe des Unverseifbaren: braun.
0,3573 g E. verbr. 20,2 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 72

IV. Mit 0,1% Manganstearat als Katalysator.

Farbe des Oxydationsproduktes: gelb.

0,4241 g E. verbr. 19,7 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 59
0,3981 g E. verbr. 5,20 ccm n/10 KOH SZ = 73

Farbe der Fettsäure: gelb. Ausbeute = 25%.
Schmp. 50—52°C.
0,5039 g E. verbr. 17,5 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 44
0,4915 g E. verbr. 16,9 ccm n/10 KOH NZ = 193

Farbe des Unverseifbaren: braun.
0,4043 g E. verbr. 22,7 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 71

V. Mit 0,1% Aluminiumstearat als Katalysator.

Farbe des Oxydationsproduktes: braungelb.
0,4156 g E. verbr. 20,05 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 61
0,7969 g E. verbr. 11,1 ccm n/10 KOH SZ = 78

Farbe der Fettsäure: braun. 31% Ausbeute.
Schmp. 48 = 50°C.
0,4020 g E. verbr. 17,8 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 56
0,3013 g E. verbr. 9,8 ccm n/10 KOH NZ = 182

Farbe des Unverseifbaren: dunkelbraun.
0,4179 g E. verbr. 22,8 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 69

VI. Mit 0,1% Kobalt (2,3)-oxyd. als Katalysator.

Farbe des Oxydationsproduktes: braun.
0,6187 g E. verbr. 29,95 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 61
0,7453 g E. verbr. 9,88 ccm n/10 KOH SZ = 74

Farbe der Fettsäuren: hellbraun. Ausbeute = 29%.
Schmp. 48—50°C.
0,4338 g E. verbr. 12,6 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 37
0,2794 g E. verbr. 9,5 ccm n/10 KOH NZ = 191

Farbe des Unverseifbaren: dunkelbraun.
0,2826 g E. verbr. 17,1 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 77

VII. Mit 0,1% Hopkalit[17]*) als Katalysator.*

Farbe des Oxydationsproduktes: braun.
0,3890 g E. verbr. 7,95 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 26
0,4101 g E. verbr. 4,9 ccm n/10 KOH SZ = 67

Farbe der Fettsäure: hellbraun. Ausbeute = 26%.
Schmp. 51—53°C.
0,2486 g E. verbr. 4,5 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 23
0,4059 g E. verbr. 14,0 ccm n/10 KOH NZ = 194

Farbe des Unverseifbaren: tief dunkelbraun.
0,3292 g E. verbr. 8,0 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 31

Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren.

Ein Teil des Fettsäuregemisches aus den Versuchen I—VI wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0°C der Ozonisation ausgesetzt. Nach Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Ozonid mit Wasser unter Zugabe von verd. Salpetersäure gekocht. Im Verkochungswasser konnten wieder Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. Nach dem Verdampfen des Wassers blieb ein kristalliner Rückstand, in dem neben Oxalsäure nur Bernsteinsäure gefunden wurde.

17) Gasmaskenkatalysator (60 % MnO_2 + 40 % CuO).

Molekulargewichtsbestimmung des Unverseifbaren.

Zu den Bestimmungen wurde Unverseifbares aus den Versuchen I und II genommen.

0,3928 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}130°C$ $M = 586$
0,9601 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}317°C$ $M = 587$

Eine Kohlen-Wasserstoffanalyse des Unverseifbaren aus II ergab:

17,71 mg E. = 19,9 mg H_2O = 12,51% H
= 49,6 mg CO_2 = 76,37% C
Rest = 11,1 % O

Bestimmung der Säurezahl in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer (mit und ohne Katalysator).

	Olefin ohne Katalysator	0,1% Mn-stearat als Katalysator
	Säurezahl	
0 Stunden	0	0
8 Stunden	17,5	23
16 Stunden	35,6	51
24 Stunden	42	67
32 Stunden	67,5	81
40 Stunden	78,5	98,5
50 Stunden	120	108
58 Stunden	126	116
66 Stunden	128	120
72 Stunden	129	121
80 Stunden	131	123
88 Stunden	132	125

Untersuchung der ungesättigten Fettsäuren.

Die aus den Oxydationsprodukten abgetrennten Fettsäuregemische enthalten alle kleine Mengen in Petroläther unlöslicher Oxysäuren. Ein Teil der mit Methylalkohol veresterten Fettsäuren aus den Versuchen I—VI ergab bei der Destillation (0,05 mm) folgende Fraktionen:

I.	75—100°C	6,68 g	flüssig, farblos
II.	100—135°C	7,60 g	flüssig, farblos
III.	135—190°C	7,62 g	fest, gelblich
IV.	190—230°C	5,89 g	fest, braungelb
Rückstand		5,20 g	fest, schwarz

Molekulargewicht, Methoxylgehalt und Jodzahl der Fraktionen:

Molekulargewicht.

I. 0,2299 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}215°C$ $M = 208$
0,1315 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}124°C$ $M = 206$

II. 0,3381 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}218°C$ $M = 301$
III. 0,5289 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}285°C$ $M = 360$
IV. 0,1536 g E. in 30 ccm C_6H_6 $\Delta T = 0{,}069°C$ $M = 435$
0,0102 g E. + 0,1242 g Kampfer $\Delta T = 7{,}2°C$ $M = 457$

Methoxylgehalt[18]).

I. 3,298 mg E. geben 4,300 mg AgJ = 17,23% OCH_3
II. 4,421 mg E. geben 3,510 mg AgJ = 10,49% OCH_3
III. 3,157 mg E. geben 2,140 mg AgJ = 8,96% OCH_3
IV. 3,040 mg E. geben 1,610 mg AgJ = 7,00% OCH_3

Jodzahl.

I. 0,3450 g E. verbr. 5,30 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 19,5
II. 0,3658 g E. verbr. 15,30 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 53
III. 0,3566 g E. verbr. 17,00 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 60
IV. 0,3141 g E. verbr. 18,80 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 76

Oxydation des Olefingemisches mit größerer Luftmenge.

In einem großen Reagenzglas wurden bei 105°C 200 g Olefingemisch mit 3,3 Litern Luft pro Minute oxydiert; dies entspricht auf 1 kg Olefingemisch 1 cbm Luft pro Stunde.

Die Säurezahl war nach 12-stündiger Oxydation ebenfalls nicht sehr viel höher als bei den mit geringerer Luftmenge (ca. 75 Liter pro kg pro Stunde) durchgeführten Versuchen.

Säure- und Jodzahl nach 12 Stunden:

0,7327 g E. verbr. 4,17 ccm n/10 KOH SZ = 32
0,5056 g E. verbr. 23,5 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 59

Oxydation des Olefingemisches mit reinem Sauerstoff.

Nach 30-stündiger Oxydation bei 105°C mit 5 Litern reinem Sauerstoff pro Stunde war das Oxydationsprodukt noch hellgelb gefärbt.

Säurezahl nach 14, 23 und 30 Stunden:

0,2770 g E. verbr. 4,96 ccm n/10 KOH SZ = 100
0,3158 g E. verbr. 7,12 ccm n/10 KOH SZ = 126
0,3620 g E. verbr. 8,36 ccm n/10 KOH SZ = 130

Die abgetrennte Fettsäure war braungelb und ergab eine Ausbeute von 42%. Das Unverseifbare hatte eine braungelbe Färbung.

18) Methoxylbest. ausgeführt von Schoeller. Bln.-Schmargendorf.

Bromwasserstoffs durch Erhitzen.
Bromierung des Olefingemisches und Abspaltung des

In Äther wurden 46 g Olefingemisch gelöst und im Dunkeln unter Kühlung mit der der Jodzahl entsprechenden Menge Brom tropfenweise versetzt. Es entstand eine leicht gelb gefärbte Lösung, die sich beim Abdampfen des Äthers dunkler färbte. Beim Erhitzen des Bromkörpers setzte von 150°C an eine deutliche HBr-Abspaltung unter gleichzeitiger Dunkelfärbung des Produktes ein. Bei einer Temperatur von 180°C konnte der Bromwasserstoff quantitativ abgespalten werden. Es wurde ein tiefschwarzes Produkt erhalten, das bei der Destillation unter vermindertem Druck (8 mm) ein festes, dem Ausgangsolefingemisch äußerst ähnliches Destillat ergab. Es siedete zwischen 240—300°C (6 mm), war fest und von hellgelber Farbe. Bei längerem Stehen an der Luft färbte es sich dunkler.

Bei der Bestimmung der Dienzahl mit Maleinsäureanhydrid konnte kein Verbrauch des Anhydrids festgestellt werden. Ein Körper mit konjugierten Doppelbindungen ist also aus dem Bromderivat nicht entstanden.

Luftoxydation des erhaltenen Produktes.

Das Produkt wurde nach Beginn der Oxydation mit Luft immer dunkler, hellte sich aber plötzlich nach ca. 8 Stunden zusehends auf und wurde eigelb. Nach 45-stündiger Oxydation hatte es die Säurezahl 53.

0,2630 g E. verbr. 2,48 ccm n/10 KOH SZ=53

Das Oxydationsprodukt und die entstandenen Säuren wurden nicht untersucht.

Oxydationsversuche am Chlorparaffin unter gleichzeitiger Salzsäureabspaltung.

Versuch I.

In einem großen Reagenzglas, das zu ein Drittel mit chloriertem Hartparaffin (ca. 80 g) gefüllt war, wurde die durch eine Fritte eingeleitete Luft durch Rührung stark zerteilt. Die Apparatur stand in einem auf 280°C gehaltenen elektrischen Ofen. Da bei dieser Temperatur das Chlorparaffin schon langsam Chlorwasserstoff abspaltet, wurde versucht, durch Einleiten eines Überschusses an Luft die entstehende Doppelbindung zu oxydieren. Nachdem die Salzsäure vom Chlorparaffin abgespalten war, wurde das erhaltene, vollkommen schwarz gefärbte Produkt im Hochvakuum bei 0,05 mm destilliert. Das gewonnene Destillat war ein Olefingemisch von geringer Säurezahl.

0,5831 g E. verbr. 0,32 ccm n/10 KOH SZ=3,4
0,4132 g E. verbr. 16,2 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ=50

Versuch II.

Der zweite Versuch fand unter denselben Bedingungen wie der erste, aber mit vorgewärmter Luft statt. Zu diesem Zweck passierte die Luft unmittelbar vor Eintritt in das Reaktionsgefäß eine 320°C heiße Heizschlange. — Das bei diesem Versuch erhaltene Produkt ergab nach der Destillation im Hochvakuum ebenfalls nur ein Olefingemisch, das eine geringe Säurezahl zeigte.

0,5001 g E. verbr. 0,56 ccm n/10 KOH SZ = 6,3
0,5403 g E. verbr. 21,0 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 49

Versuch III.

Der Versuch wurde in der in Fig. 2 gezeichneten Apparatur ausgeführt. — Die durch eine Heizschlange geführte, zur Verblasung notwendige Luftmenge (120 Liter pro Stunde) vernebelte in dem mit

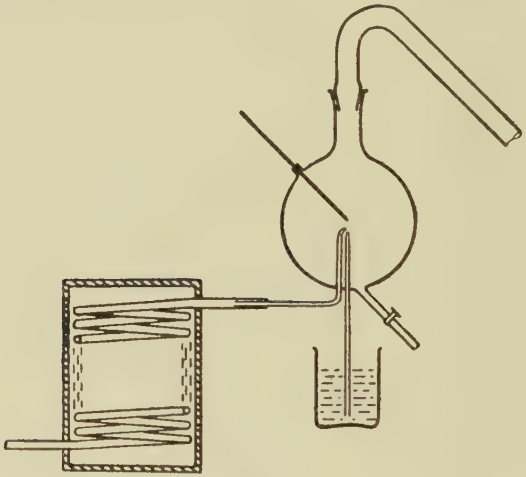


Fig. 2.

einer Düse versehenen Rundkolben 240°C warmes Chlorparaffin. Die Innentemperatur des Reaktionskolbens wurde durch elektrische Heizung auf 300°C gehalten. Bei Beginn der Verblasung stieg die Temperatur im Reaktionskolben sofort auf 360°C. Die Temperatur wurde gesenkt und während der ganzen Versuchsdauer auf 300°C gehalten. Der entweichende Nebel konnte zum Teil in mit Glaswolle gefüllten, eisgekühlten Kolben niedergeschlagen werden. Das stechend riechende Produkt, das aus den Kolben mit Äther herausgelöst wurde, hatte nach Verdampfung des Lösungsmittels nachstehende Jod- und Säurezahl:

0,2480 g E. verbr. 0,76 ccm n/10 KOH SZ = 17,2
0,6384 g E. verbr. 38,5 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ = 77

Versuch IV.

In einer neuen Versuchsanordnung (Fig. 3) wurde Chlorparaffin mit Preßluft vernebelt und durch ein 35 cm langes Aluminiumrohr, das sich an seinem Ende zu einer schmalen Öffnung verjüngte, ge-

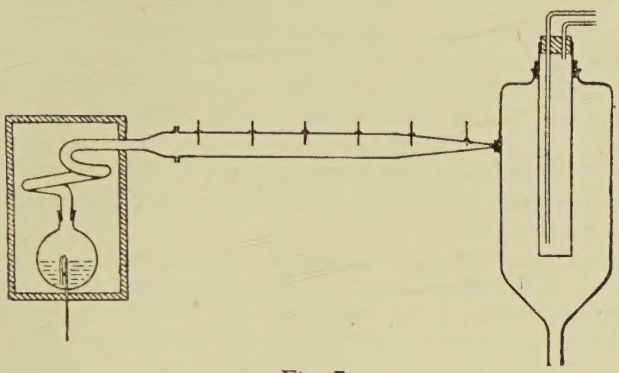


Fig. 3.

leitet. Die Vernebelungsapparatur stand in einem elektrischen Ofen, dessen Innentemperatur 160°C betrug. Das Aluminiumrohr, dessen Temperatur durch elektrische Heizung geregelt wurde, hatte einen Temperaturanstieg von 120—300°C. Aus der 300 Grad heißen Spitze strömte der Nebel in ein weites Gefäß und wurde so durch adiabatische Dilatation abgekühlt. In dem Gefäß war außerdem noch eine Wasserkühlung angebracht. Die entweichenden Nebel wurden in großen, mit Glaswolle gefüllten Gefäßen kondensiert und daraus mit Äther herausgelöst. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Produkt war ein Olefingemisch von geringer Säurezahl.

0,3025 g E. verbr. 13,0 ccm n/10 $KBrO_3$ JZ=55
0,3579 g E. verbr. 0,38 ccm n/10 KOH SZ=6

Oxydationsversuch mit Hartparaffin.

Reines Hartparaffin wurde unter genau denselben Bedingungen wie die Olefingemische mit Luft oxydiert. Nach 48-stündiger Behandlung hatte sich das Produkt immer noch nicht verfärbt. Schmp. 68—70°C. Die Bestimmung der Säurezahl, die negativ ausfiel, zeigte ebenfalls, daß unter diesen Oxydationsbedingungen noch kein Paraffin angegriffen war.

ZUSAMMENFASSUNG.

Gereinigtes Hartparaffin und Triakontan wurden chloriert und aus den Chlorprodukten durch einfaches Erhitzen Chlorwasserstoff abgespalten. Das entstandene Olefingemisch wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Die Oxydation des Olefingemisches mit Ozon und nachfolgender oxydativer Spaltung führte zu einem Fettsäuregemisch verschiedener Kettenlänge. An wasserlöslichen Fettsäuren ist, wie die experimentellen Befunde ergaben, nur Ameisensäure entstanden, während Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure nicht nachgewiesen werden konnten. Hieraus folgt, daß ein wesentlicher Teil des Olefingemisches mit endständiger Doppelbindung vorhanden war, das Chlor also bei der Chlorierung bevorzugt in eine endständige CH_3-Gruppe eingetreten ist.

Bei der Oxydation der Olefingemische mit Luft oder Sauerstoff entstehen ebenfalls Fettsäuren wechselnder Kettenlänge, die aber ungesättigt sind.

Die Anwendung von Katalysatoren z. B. Ba-stearat, Ca-stearat, Mn-stearat, Al-stearat und Co(II, III)-oxyd, veränderte den Oxydationsverlauf nicht merklich, — mit Ausnahme von Hopkalit als Katalysator, bei dessen Anwendung gesättigtere Oxydationsprodukte entstanden sind —.

Wie aus den Ozonspaltprodukten der ungesättigten Fettsäuren hervorgeht, ist eine Oxydation von ungesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen in der Nähe der Doppelbindung nach der Schmidtschen Doppelbindungsregel bevorzugt.

Wenn es gelingt, über die Chlorierungsprodukte der Paraffine ein ziemlich einheitliches Olefingemisch (z. B. mit endständiger Doppelbindung) herzustellen und für diese Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, bei denen eine Oxydation zur Carbonsäure in der Nähe der Doppelbindung in guter Ausbeute erfolgt, ließe es sich vielleicht ermöglichen, aus einem Paraffin, z. B. von C_{20}—C_{25}, ein Säuregemisch von C_{15}—C_{23} zu erhalten. Es würden dann in diesem Gemisch nur wenige Säuren mehr enthalten sein, als im Ausgangsmaterial Kohlenwasserstoffe. — Da bereits unter einfachen Versuchsbedingungen die Chlorierung des Triakontans zu 23% α- bzw. β-ständig verlaufen ist, wäre es sicher möglich, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen eine höherprozentige Endchlorierung zu erreichen [19]). Die darauffolgende Herstellung der Olefine durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorierungsprodukt bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten und führt zu guten Ausbeuten.

19) Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Mentzel in der Zeit vom Januar 1936 bis Juni 1937 ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. R. Mentzel und Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 18. März 1912 als Sohn des landwirtschaftlichen Inspektors E. Scheller in Weimar geboren. Nach anfänglichem Besuch der Ober-Real-Schule in Köthen ging ich 1924 zum Reform-Real-Gymnasium in Zerbst über, wo ich Ostern 1932 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1932 ab studierte ich in Greifswald Chemie und bestand dort im Dezember 1935 das zweite Verbandsexamen. Seit Beginn des Jahres 1936 beschäftigte ich mich am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Mentzel, mit der vorliegenden Dissertation.

Henning Scheller.